

На правах рукописи

Каменская Ирина Валентиновна

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕНЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА InSb и GaSb,
ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ, ПРОТОНАМИ И НЕЙТРОНАМИ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук**

Томск – 2007

**Работа выполнена в ОСП "СФТИ Томского государственного университета" и
ГОУ ВПО "Томский государственный педагогический университет",
г. Томск**

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,
профессор
Брудный Валентин Натанович*

Официальные оппоненты: *доктор технических наук
Криворотов Николай Павлович,
ОАО «Научно-исследовательский институт
полупроводниковых приборов»;*

*доктор физико-математических наук,
профессор Давыдов Валерий Николаевич,
ГОУ ВПО «Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники»*

Ведущая организация: *Филиал ФГУП «Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карнова»,
г. Обнинск*

Защита диссертации состоится "14" ноября 2007 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.269.02 при ГОУ ВПО "Томский политехнический университет" (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета (634034, г. Томск, ул. Белинского, 55)

Автореферат разослан "10" октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.269.02
д.ф.-м.н., профессор

М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Соединения на основе сурьмы - InSb и GaSb - являются представителями полупроводников группы III-V, характерной особенностью которых являются: малые значения ширины запрещенной зоны, высокие значения спин-орбитального расщепления валентных зон Δ_{so} , большие значения подвижности электронов, высокие значения барических коэффициентов ширины запрещенной зоны, низкие температуры плавления. Основной областью использования InSb и GaSb является производство датчиков Холла, фотоприемников среднего ИК-диапазона, включая устройства на основе квантовых точек InSb/GaSb, туннельных диодов, датчиков давления, а также применение данных материалов в твердых растворах полупроводников с близкими значениями постоянной решетки – AlSb, InAs.

Полупроводники (In,Ga)-Sb получают в виде объемных кристаллов, эпитаксиальных пленок и нитевидных микрокристаллов ("усов"). Предполагается, что собственные несовершенства структуры - вакансии и антиструктурные дефекты - в антимонидах являются фактором, от которого в сильной степени зависят свойства материала. Так, особенностью GaSb является *p*-тип проводимости ростового материала, и для получения материала *n*-типа проводимости необходима его перекомпенсация примесями донорного типа. Поэтому исследованию собственных дефектов в облученных InSb и GaSb уделяется особое внимание, что определяет актуальность данной работы.

Облучение высокоэнергетическим частицами (электронами, ионами, нейтронами) может быть использовано как для контролируемого введения собственных дефектов решетки с целью их последующего изучения, так и в методах радиационной технологии - ионном и трансмутационном легировании полупроводников. Этим вопросам и посвящена данная работа.

Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование влияния высокодозового электронного, протонного и нейтронного облучений на электрофизические и тензoeлектрические свойства соединений (In,Ga)-Sb, выявление химических закономерностей изменения электрофизических свойств данных соединений при радиационном воздействии, изучение термической стабильности радиационных дефектов (РД).

Конкретными задачами исследования являлись:

определение "предельных" электрофизических параметров и "предельного" положения уровня Ферми F_{lim} в облученных кристаллах InSb и GaSb;

выявление связи "предельных" электрофизических характеристик и F_{lim} с особенностями зонного энергетического спектра соединений InSb и GaSb;

исследование облученного GaSb в условиях гидростатического сжатия с целью получения информации об особенностях формирования состояний радиационных дефектов;

изучение термической стабильности радиационных дефектов в InSb и GaSb в области температур (20-500) °С.

Объект исследований

Объектом исследования являются объемные кристаллы InSb и GaSb n - и p -типа проводимости, полученные методом Чохральского, ядерно-легированные кристаллы n -InSb и нитевидные микрокристаллы n -InSb(Sn), полученные методом свободной кристаллизации из газовой фазы, облученные электронами интегральными потоками до $1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$, протонами до $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и быстрыми нейтронами до $3.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Научная новизна результатов работы

1. Обнаружено явление закрепления уровня Ферми в "предельном" положении F_{lim} в облученных большими интегральными потоками электронов, протонов и быстрых нейтронов кристаллах InSb и GaSb и выявлена связь величины F_{lim} с особенностями энергетического спектра данных соединений. В основу анализа экспериментальных данных положен принцип физико-

химических аналогий, используемый при описании свойств материалов с родственным типом химических связей.

2. Установлена чувствительность удельного сопротивления облученных электронами кристаллов GaSb к гидростатическому сжатию при изменении энергетического положения уровня Ферми в пределах запрещенной зоны материала вследствие различного исходного уровня легирования и дозы облучения.

3. Определено условие высокой устойчивости электрофизических свойств микрокристаллов InSb(Sn) при реакторном облучении.

4. Обнаружены стадии отжига радиационных дефектов в интервале температур (20-500) °C в облученных электронами и протонами кристаллах InSb и GaSb различного исходного типа проводимости и уровня легирования.

Практическая значимость работы

Представленные в работе результаты исследований электрофизических свойств облученных электронами, протонами и быстрыми нейтронами соединений InSb и GaSb, данные по чувствительности облученных электронами кристаллов GaSb к гидростатическому сжатию и данные по термической стабильности радиационных дефектов в этих соединениях могут быть использованы при разработке методов ионного и трансмутационного легирования данных полупроводников, при радиационном модифицировании свойств (изменении удельного сопротивления, типа проводимости) данных материалов, при разработке сенсоров давления, при прогнозировании стойкости соединений InSb и GaSb к воздействию высокоэнергетического облучения.

Результаты исследований, вошедших в данную работу, получены при исполнении ГБ НИР по заказ-нарядам Министерства образования РФ, хоздоговорам с предприятиями Министерства химической промышленности СССР и проекта МТЦ №1630 «Радиационнотойкие полупроводники».

Научные положения, выносимые на защиту

1. При облучении в InSb и GaSb вводятся радиационные дефекты как донорной, так и акцепторной природы, эффективность влияния которых на электрофизические свойства данных соединений определяется уровнем легирования и типом проводимости исходного материала.
2. Облучение InSb и GaSb приводит к стабилизации (закреплению) уровня Ферми в "предельном" (стационарном) положении F_{lim} вблизи потолка валентной зоны кристалла независимо от вида облучения и типа исходного материала.
3. Радиационные дефекты являются сильно локализованными ("глубокими") состояниями, в формировании которых участвуют энергетические состояния всей зоны Бриллюэна кристалла.
4. Радиационные дефекты, как и термодфекты, в InSb и GaSb ответственны за p -тип проводимости материала. Образование радиационных дефектов донорного и акцепторного типов при облучении InSb подтверждается многократной $n \rightarrow p \rightarrow n \rightarrow p$ конверсией типа проводимости при отжиге в интервале температур (20-500) °C.

Апробация работы

Результаты исследований докладывались на XII Международной конференции "Radiation physics and chemistry of inorganic materials" (Томск, Россия, 2003 г.), VIII Российской конференции "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V (GaAs-2002)" (Томск, 2002 г.), VIII Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, Россия, 2001 г.), VII Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (Кемерово, Россия, 1998 г.), II Всесоюзном семинаре "Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках" (Павлодар, 1989 г.), XIV семинаре "Взаимодействие радиационных и термических дефектов в полупроводниках"

(Киев, 1988 г.), XIII семинаре "Радиационная физика полупроводников" (Новосибирск, 1987 г.).

Публикации

По тематике диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах: Физика и Техника Полупроводников (3), Physica Status Solidi (1), Известия вузов. Физика (2) и 5 тезисов докладов на научных конференциях. В опубликованных работах автору принадлежат результаты, отображенные в выводах диссертации.

Личный вклад автора

Диссертационная работа – результат многолетних исследований автора, часть из которых выполнена лично автором, а часть совместно с сотрудниками отдела физики полупроводников "СФТИ ТГУ" (г.Томск). Автором проводилось планирование эксперимента, подготовка образцов для облучения, измерение свойств образцов до и после облучения и обработка экспериментальных данных. Автору принадлежит существенная часть результатов, опубликованных в совместных с другими исследователями работах, относящихся к анализу полученных данных, их обобщению и выводам.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения и содержит 104 страницы, включая 50 рисунков, 11 таблиц и список цитируемой литературы из 73 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, указана новизна полученных результатов, перечислены защищаемые положения, приведены структура и содержание диссертации.

Первая глава содержит анализ литературных данных по исследованию свойств соединений InSb и GaSb, облученных высокоэнергетическими частицами – электронами, протонами и быстрыми нейтронами. Показано, что до настоящего времени нет однозначного ответа на то, как изменяются электрофизические свойства кристаллов InSb при различных условиях

облучения, неизвестны его "предельные" электрофизические характеристики после облучения. Так, облучение гамма-квантами или электронами с $E = (1\div 2)$ МэВ при низких температурах в InSb формирует материал p -типа проводимости, в то время как различные виды облучения при $T \approx 300$ К, а также облучение InSb быстрыми нейтронами или электронами высоких энергий при любых температурах формируют материал n -типа проводимости. Не выполнены исследования влияния протонного облучения на электрофизические свойства GaSb. Не исследовался отжиг радиационных дефектов при температурах выше 300 К в кристаллах InSb, облученных электронами и протонами. Для GaSb не были выполнены исследования электрофизических свойств в условиях высокодозового облучения – электронного до 1×10^{19} см⁻² и протонного до 2×10^{16} см⁻². Не изучались РД в условиях гидростатического сжатия. Не получило объяснения почему соединения (In, Ga)-Sb после облучения приобретают p -тип проводимости, в то время как соединения III-(N, P, As) n -тип проводимости или становятся высокоомными после высокоэнергетического облучения.

В заключении к **главе 1** сформулированы **цель и задачи исследований**.

Во **второй главе** представлены исходные параметры и характеристики исследуемых материалов InSb и GaSb, методика приготовления образцов и измерения их параметров, условия облучения образцов электронами, протонами и реакторными нейтронами, методика отжига облученного материала.

Для исследований использованы следующие материалы:

(1) n -InSb (ИСЭ), выращенный методом Чохральского, легированный Те в процессе роста; ядерно-легированный InSb (ЯЛИС) с примесью Sn, полученной за счет ядерной реакции $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$; p -InSb (ИСД), легированный акцепторной примесью Zn; нитевидные микрокристаллы n -InSb, полученные методом свободной кристаллизации из газовой фазы, легированные примесью Sn .

(2) n -GaSb, выращенный методом Чохральского, полученный перекомпенсацией ростового материала за счет легирования донорной

примесью Te, а также образцы p -GaSb специально нелегированные и легированные акцепторной примесью Zn.

Облучение образцов вблизи 300 К проводилось: (1) электронами с $E \cong 1$ МэВ на ускорителе типа "ЭЛВ-2" (ФГУП "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", г. Обнинск); (2) электронами с $E \approx 2$ МэВ на ускорителе типа "ЭЛУ-4" (ИФ НАН Украины, г. Киев); (3) протонами с энергиями 5 и 10 МэВ на циклотроне ИЯФ ТПУ г. Томск; (4) нейтронами со средней энергией ~ 1.5 МэВ на импульсном реакторе ИБР-2 (лаборатория нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна)

Толщина образцов (d) InSb и GaSb для облучения протонами выбиралась на основании известных значений проецированных пробегов (R_p) протонов с энергиями 5 и 10 МэВ в GaAs (135 мкм и 422 мкм, соответственно) с использованием формулы Брэгга-Климана. Обработка электрофизических параметров проводилась с учетом биполярной проводимости в случае InSb и в 3-х зонном приближении с учетом близкого расположения Γ_{6c} - и L_{6c} -минимумов зоны проводимости для GaSb.

Изохронный и изотермический отжиг исходного и облученного материалов проводился в температурном интервале (20-500) °С.

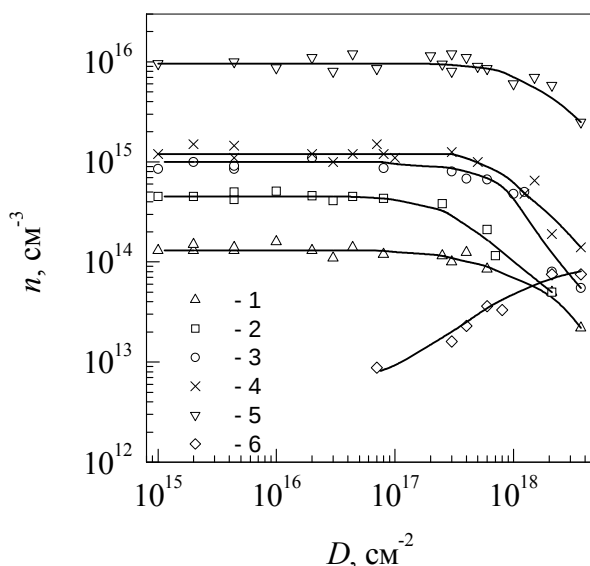


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей заряда от интегрального потока электронов ($E \cong 1$ МэВ) в образцах InSb с различными исходными свойствами. $T_{изм} = 77$ К

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств и отжига кристаллов InSb, облученных электронами ($E \cong 1$ МэВ), протонами ($E \cong 10$ МэВ) и реакторными нейтронами ($E \cong 1.5$ МэВ).

Облучение электронами вблизи 300 К приводит к уменьшению плотности дырок и p - n конверсии типа проводимости p -InSb, а в n^+ -InSb

концентрация свободных электронов уменьшается и стремится к общему для всех материалов значению $n \approx (2 \times 10^{13} \div 7 \times 10^{13}) \text{ см}^{-3}$ (77 К) (рис. 1), что соответствует смещению уровня Ферми (F) в положение $E_C - (0.029 \div 0.037) \text{ эВ}$. Ядерно-легированный InSb при облучении электронами ведет себя подобным образом, не проявляя каких-либо особенностей. При облучении протонами

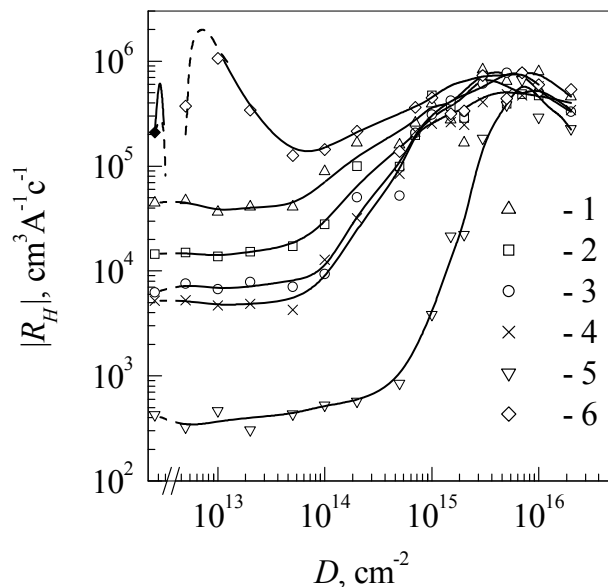


Рис. 2. Зависимость постоянной Холла от интегрального потока протонов ($E \approx 10 \text{ МэВ}$) в InSb с различными исходными свойствами. $T_{\text{изм}} = 77 \text{ К}$.

изменения постоянной Холла R_H аналогичны электронному облучению - плотность свободных электронов во всех исследованных образцах также стремится к общему значению $n_{\text{lim}} \approx (2 \div 3) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2).

Сравнение скоростей удаления свободных носителей при облучении InSb показывает, что ионы H^+ (10 МэВ) приблизительно в 10^4 раз эффективнее электронов (1 МэВ).

Обнаружен участок "аномальной" зависимости на

кривых $R_H(D)$ при протонном облучении - уменьшение R_H при дозах $D > 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ вследствие проявления прыжковой проводимости по "дефектной" зоне, расположенной вблизи уровня Ферми $\sim E_C - (0.029 \div 0.037) \text{ эВ}$.

Проведено исследование электрофизических свойств нитевидных микрокристаллов ("усов") $n\text{-InSb(Sn)}$ с $n_0 = (5.7 \times 10^{16} \div 1.4 \times 10^{18}) \text{ см}^{-3}$, облученных реакторными нейтронами потоками до $3.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При таком облучении происходят два противоположных процесса: (1) - компенсация исходной проводимости $n\text{-InSb}$ за счет захвата свободных электронов РД акцепторной природы, тем более эффективная, чем выше уровень исходного легирования материала; (2) - легирование InSb донорной примесью Sn_{In} за счет реакции $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$, эффективность которой не зависит от уровня легирования исходного

материала. Задачей эксперимента являлось определение условия $\Delta n/D \approx 0 \text{ см}^{-1}$ путем выбора уровня легирования исходного n -InSb. Было показано, что скорость введения свободных электронов за счет легирования InSb примесью Sn при реакторном облучении составляет $\sim(0.7-0.9) \text{ см}^{-1}$, что позволяет подобрать исходный уровень легирования материала $n_0 \approx 6.4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, для которого $\Delta n/D \leq 1\%$ при $D \leq 3.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эти исследования послужили базой для разработки генераторов Холла на основе "усов" InSb, которые могут работать в условиях высокоэнергетического воздействия – в ядерной физике, околоземном пространстве.

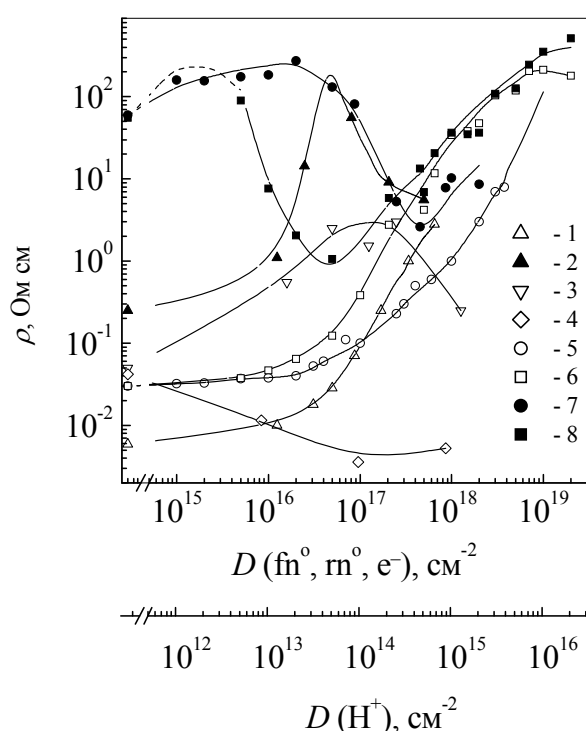


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от интегрального потока в InSb, облученном различными высокоэнергетическими частицами. Δ - n -InSb, $\blacktriangle$ - p -InSb
1, 2, 3 - быстрые нейтроны;
4- реакторные нейтроны;
5, 7- электроны; 6, 8- протоны.

что проявляется в уменьшении удельного сопротивления InSb при больших потоках нейтронов.

Проведенные исследования температурных зависимостей $R_H(T)$ в облученных образцах выявляют энергетический уровень вблизи $E_C - 0.03 \text{ эВ}$,

Результаты изменения удельного сопротивления при 77 К для различных типов облучения – электронного (1 МэВ), протонного (10 МэВ), облучения быстрыми или реакторными нейтронами для InSb n -типа (светлые значки) и p -типа (темные значки) проводимости суммированы на рис. 3. Эти данные показывают, что при облучении электронами и протонами изменение ρ идентично, а облучение реакторными или быстрыми нейтронами приводит не только к образованию РД, но и к легированию материала водородоподобной примесью Sn за счет реакции $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$,

что близко "предельному" положению $F_{\text{lim}} \sim E_C - (0.029 \div 0.037)$ эВ в облученном InSb и совпадает с уровнем ловушки электронов $E_C - 0.032$ эВ - единственного дефекта, зафиксированного емкостными измерениями в облученном электронами ($E \approx 2$ МэВ) n -InSb [1].

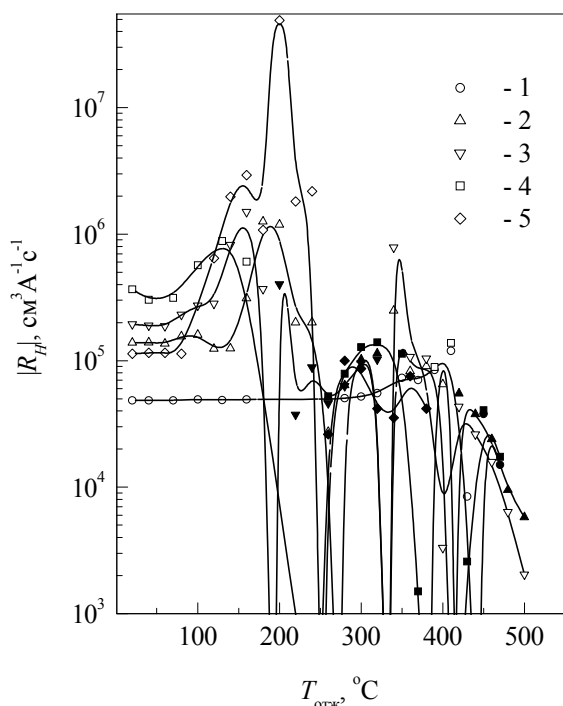


Рис. 4. Зависимость постоянной Холла от температуры изохронного отжига в облученном ИСЭ-14. $T_{\text{изм}} = 77$ К.

1 – исходный; электроны ($E \approx 1$ МэВ);
 2 $-D = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 3 $-D = 1.7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$,
 4 $-D = 3.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$; протоны ($E \approx 10$ МэВ):
 5 $-D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Δ – n -тип и $\blacktriangle$ – p -тип проводимости

формированию материала p -типа проводимости как в исходных, так и в облученных образцах при $T_{\text{отж}} \approx (430 \div 450)^\circ\text{C}$.

В четвертой главе представлены результаты исследования электрофизических и тензоэлектрических свойств GaSb, облученного электронами ($E \approx 2$ МэВ) и протонами ($E \approx 5$ МэВ). Облучение электронами приводит к $n \rightarrow p$ конверсия типа проводимости в n -GaSb, а в случае исходного p^{++} -GaSb плотность дырок при облучении уменьшается. При этом уровень

В интервале температур (20 – 500) $^\circ\text{C}$ исследована термическая стабильность облученных электронами (1 МэВ) и протонами (10 МэВ) образцов InSb. Выявлены характерные стадии отжига РД: 1 – преимущественный отжиг дефектов донорного типа вблизи ($80 \div 300$) $^\circ\text{C}$, что приводит к n - p -конверсии типа проводимости электронного материала (рис. 4); 2 - отжиг дефектов акцепторного типа вблизи ($300 \div 380$) $^\circ\text{C}$, вызывающий смещение F в верхнюю половину запрещенной зоны, вследствие чего наблюдается p - n -конверсия типа проводимости; 3 - образование термоакцепторов при $T_{\text{отж}} > 300^\circ\text{C}$, приводящее к

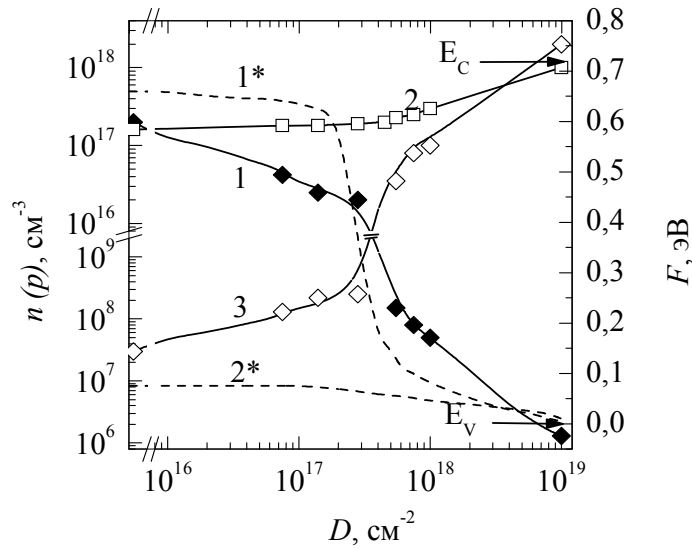


Рис. 5. Зависимости концентрации носителей заряда и положения уровня Ферми от интегрального потока электронов ($E \cong 2$ МэВ) в GaSb. $T_{изм} = 300$ К. 1 - n ; 2, 3 - p ; 1*, 2* - F .
1, 1* - $n_0 = 1.56 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2, 2* - $p_0 = 3.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$

концентрация дырок во всех материалах стремится к "предельному" значению около $p_{lim} \cong 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (300 К) как и при электронном облучении.

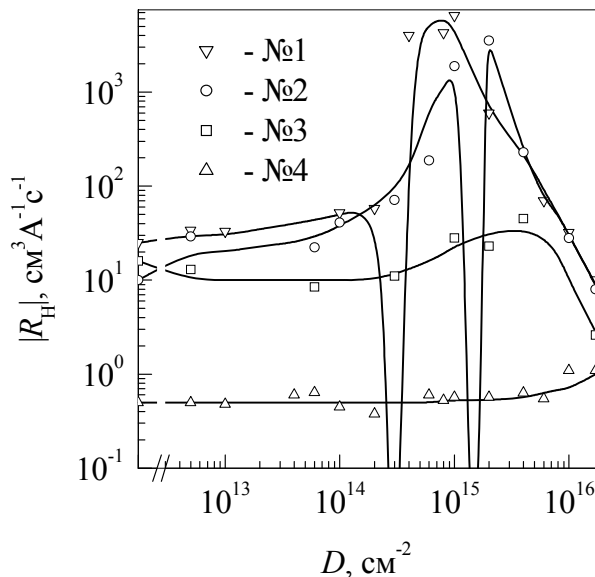


Рис. 6. Зависимость постоянной Холла от интегрального потока ионов H^+ ($E \cong 5$ МэВ) в GaSb с различными исходными свойствами. $T_{изм} = 300$ К.

1 - $n_0 = 2.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 2 - $n_0 = (6 \div 7) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$;
3 - $p_0 = 3.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 4 - $p_0 = 1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Ферми смещается к потолку валентной зоны в положение близкое $F_{lim} \approx E_V + 0.01$ эВ, соответствующее значению предельной концентрации дырок $p_{lim} \approx 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 300 К (рис. 5). Облучение ионами H^+ приводит к аналогичным изменениям электрических параметров GaSb (рис.6). С увеличением дозы облучения ионами H^+

Таким образом, при облучении электронами и ионами H^+ , независимо от исходных характеристик, GaSb всегда приобретает p^+ ($p_{lim} = 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (300 К))-тип проводимости, что соответствует $\rho_{lim} \approx (4 \div 5) \times 10^{-2} \text{ Ом} \times \text{см}$ (300 К) и $\rho_{lim} \approx (0.5 \div 1) \text{ Ом} \times \text{см}$ (77 К). Уровень Ферми в результате облучения закрепляется в "предельном" положении F_{lim} вблизи $E_V + 0.01$ эВ (300 К).

Исследование температурных зависимостей электрических параметров облученных образцов

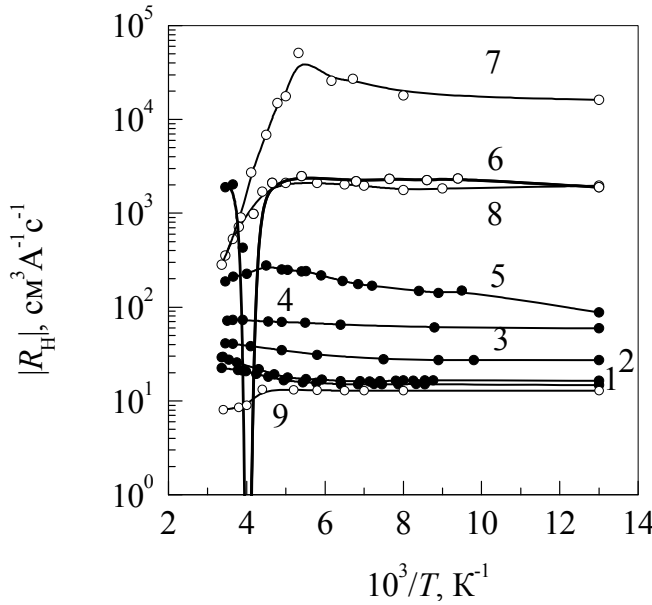


Рис. 7. Зависимость постоянной Холла от температуры в n -GaSb, облученном ионами H^+ ($E \approx 5$ МэВ). $n_0 = (6 \div 7) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кривым соответствуют $D = (0.05; 0.6; 1; 3; 6; 10; 20; 40; 200) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

позволили оценить энергию активации глубокого уровня около $E_V + 0.1$ эВ (рис. 7).

Проведено исследование РД в условиях всестороннего сжатия (P) в GaSb, облученном электронами. Выбором исходного материала и дозы облучения исследована величина $\rho(P)$ как функция положения F в запрещенной зоне GaSb. Удельная проводимость $(\rho(D))^{-1}$ облученного образца и

коэффициент $\alpha_\rho = \partial(\ln \rho) / \partial P$ с учетом электронной σ_n , дырочной σ_p и прыжковой σ_{RD} проводимостей можно записать в виде

$$(\rho(D))^{-1} = \sigma_n(D) + \sigma_p(D) + \sigma_{RD}(D)$$

$$\alpha_\rho = \frac{\alpha_n}{1 + p / nb} + \frac{\alpha_p}{1 + nb / p} + \frac{\alpha_{RD}}{1 + \sigma_n / \sigma_{RD} + \sigma_p / \sigma_{RD}}$$

где $\alpha_n = -\partial(\ln \sigma_n) / \partial P$, $\alpha_p = -\partial(\ln \sigma_p) / \partial P$, $\alpha_{RD} = -\partial(\ln \sigma_{RD}) / \partial P$, $b = \mu_n / \mu_p = 5.5$. В n -GaSb величины $(n \gg p, \sigma_n \gg \sigma_p)$ $\alpha_\rho \approx \alpha_n$ и аналогично для p -GaSb $\alpha_\rho \approx \alpha_p$, член

$$\alpha_n = (\gamma_n / kT) - \partial(\ln N_C) / \partial P - \partial(\ln \mu_n) / \partial P,$$

где N_C - плотность состояний на дне зоны проводимости, $\gamma_n = \partial(E_C - F) / \partial P$ - коэффициент изотермического изменения положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости (E_C) с изменением давления (барический коэффициент). Коэффициент $\partial(\ln N_C) / \partial P \approx 0.5 \times 10^{-6} \text{ эВ/бар}$, а вклад члена $\partial(\ln \mu_n) / \partial P$ в величину α_n также мал [2]. Аналогичный анализ проведен для члена α_p . Исследования "переоблученных" образцов показали, что и членом $\alpha_{RD} \approx (1-2) \times 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$ также можно пренебречь. Это позволяет оценить

величины γ_n и γ_p (барические коэффициенты для энергетических зазоров между уровнем Ферми и ближайшими экстремумами зоны проводимости и валентной зоны, соответственно) из приближенного выражения

$$\alpha_p(D) \approx \frac{\gamma_n/kT}{1 + p/nb} + \frac{\gamma_p/kT}{1 + nb/p}.$$

Экспериментальные данные исследований электрических свойств в

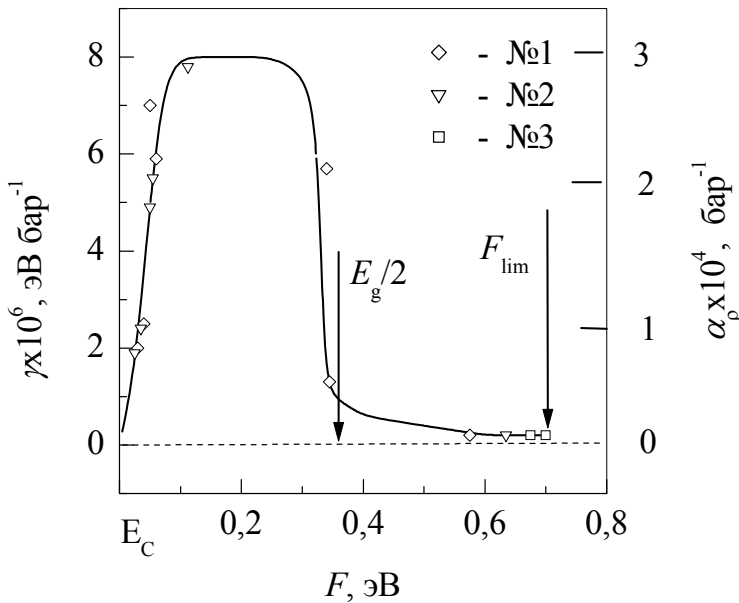


Рис. 8. Зависимости коэффициентов тензочувствительности γ и давления α от положения уровня Ферми в облученном электронами ($E \cong 2$ МэВ) GaSb.

условиях всестороннего сжатия в облученном электронами GaSb

представлены на рис. 8. Эти данные выявляют область высокой чувствительности ρ к давлению при ($E_C \geq F \geq E_g/2$).

Максимальное значение α_p (F) $\approx 3.1 \times 10^{-4}$ бар $^{-1}$ достигается при облучении n -GaSb и

соответствует $\gamma_n \cong 8.05 \times 10^{-6}$ эВ/бар, а при $n \rightarrow p^+$ -конверсии типа проводимости величина

$\alpha_p(F)$ уменьшается до значения $\sim 5 \times 10^{-6}$ бар $^{-1}$ как и в исходном p -GaSb. С учетом близкого расположения Γ_{6C^-} и L_{6C^-} -минимумов зоны проводимости и $d(\Delta E_{FL})/dP = (7.4 \div 10.0) \times 10^{-6}$ эВ/бар), следует учесть парциальный вклад Γ_{6C^-} и L_{6C^-} -экстремумов зоны проводимости в величину α_p из выражения $\langle \gamma_n \rangle \cong (\gamma_\Gamma + 4\gamma_L)/5$, здесь γ_Γ и γ_L – барические коэффициенты для межзонных зазоров ($\Gamma_{6C^-} - \Gamma_{8V}$) и ($L_{6C^-} - \Gamma_{8V}$), соответственно. Усреднение γ_n выполнено с учетом статистических весов Γ_{6C^-} и L_{6C^-} -экстремумов по аналогии [3]. Используя известные значения $\gamma_\Gamma \cong 14 \times 10^{-6}$ эВ/бар и $\gamma_L \cong 6.6 \times 10^{-6}$ эВ/бар для этих зазоров, получаем величину $\langle \gamma_n \rangle \cong 8.1 \times 10^{-6}$ эВ/бар, близкую к экспериментальным оценкам. Отсюда следует, что в пределах точности

эксперимента и численных оценок барические коэффициенты уровней РД в GaSb относительно дна зоны проводимости близки средневзвешенному значению коэффициентов давления зазоров ($\Gamma_{6C}-\Gamma_{8V}$) и ($L_{6C}-\Gamma_{8V}$), что является характерным признаком "глубоких" уровней [4]. Наличие областей высокой ($E_C \leq F \leq E_g/2$) и низкой ($E_g/2 \geq F \geq E_V$) чувствительности ρ к всестороннему сжатию позволяет предположить, что уровни РД в условиях гидростатического сжатия практически не изменяют своего положения относительно потолка валентной зоны в GaSb. Можно отметить, что выполненные позднее измерения барического коэффициента в облученном электронами p -InSb также выявляют "закрепление" уровней РД относительно потолка валентной зоны [5].

С целью исследования термической стабильности РД были проведены изохронный и изотермический отжики облученных электронами ($E \approx 2$ МэВ)

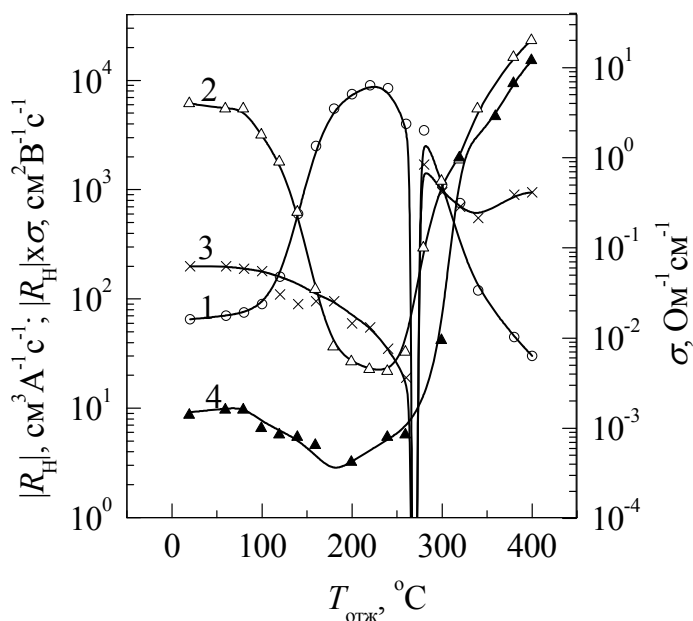


Рис. 9. Кривые изохронного отжига постоянной Холла, удельной проводимости и величины $|R_H| \times \sigma$ в сильно облученном электронами ($E \approx 2$ МэВ) n -GaSb.

$$n_0 = 1.56 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}, D = 1.35 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}.$$

$$T_{\text{изм}} = 300 \text{ К: } 1 - |R_H|, 2 - \sigma, 3 - |R_H| \times \sigma;$$

$$T_{\text{изм}} = 77 \text{ К: } 4 - |R_H|.$$

сильно облученного n -GaSb представлены на рис. 9. В исходном n -GaSb, претерпевшем в результате облучения конверсию типа проводимости, отжиг дефектов начинается при температурах около 80 °С и при отжиге до 400 °С

образцов GaSb. В слабо облученных образцах n -GaSb выявлены стадии преимущественного отжига акцепторных дефектов: I – (180÷270) °С и II – (300÷350) °С. В слабо облученном p -GaSb наблюдается 4 стадии отжига: I – (80÷180) °С и II – (180÷250) °С - отжиг доноров и акцепторов, III – (280÷320) °С - акцепторы и IV – (320÷380) °С - доноры. Результаты исследования влияния термообработки на электрические параметры

электрические параметры близки к исходным, причем обратная p - n -конверсия происходит при $T_{\text{отж}} \approx 280^\circ\text{C}$.

Таким образом, облучение электронами и ионами H^+ приводит к компенсации исходной проводимости p^{++} -GaSb и n - p -конверсии образцов n -типа проводимости, что обусловлено одновременным образованием в GaSb РД как донорного, так и акцепторного типов. В результате облучения материал всегда приобретает p^+ -тип проводимости независимо от исходных характеристик с "предельной" концентрацией дырок $p_{\text{lim}} \cong 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что соответствует закреплению уровня Ферми в "предельном" положении вблизи $E_V + 0.01 \text{ эВ}$ (300 К) и $E_V - 0.01 \text{ эВ}$ (77 К). Выявлена область высокой чувствительности ($E_C \geq F \geq E_g/2$) электросопротивления облученного GaSb к всестороннему сжатию, обусловленная "закреплением" уровней РД относительно потолка валентной зоны кристалла.

В пятой главе проведено обсуждение экспериментальных результатов. Отмечено, что при облучении InSb и GaSb вводятся дефекты как акцепторной, так и донорной природы, эффективность влияния которых на электрофизические свойства зависит от уровня легирования и типа проводимости исходного материала. Рассмотрены модели для оценки предельного положения уровня Ферми в облученных InSb и GaSb.

В качестве первого приближения при оценке F_{lim} взято значение [2]

$$F_{\text{lim}} = \Delta_h = E(\Gamma_{8V}) - \langle E_h \rangle, \text{ где}$$

$$\langle E_h \rangle = (E_h^A + E_h^C)/2, \text{ где } E_h = (E_s + 3E_p)/4$$

$$E(\Gamma_{8V}) = (E_p^A + E_p^C + \lambda_A + \lambda_C)/2 - [(E_p^A - E_p^C + \lambda_A + \lambda_C)^2/4 + V_{xx}^2]^{1/2}.$$

здесь E_s и E_p энергии s - и p -орбиталей анионов (А) и катионов (С) соответственно, E_h - средняя энергия гибридной связи.

При оценках учтен вклад спинорбитального расщепления p -состояний аниона $\lambda_A = \Delta_{so}^A/3$ и катиона $\lambda_C = \Delta_{so}^C/3$ [6] в величину Δ_h . Здесь, $V_{xx} = A_{xx} \hbar^2/4\pi^2 m d^2$, A_{xx} - эмпирический матричный элемент межатомного взаимодействия равный 2.16 для орбиталей Хермана – Скиллмана (ХС) и 1.28 – для орбиталей Хартри-Фока (ХФ) [7]. Хотя оценочные значения $\Delta_h^{x-\text{ф}}$ и $\Delta_h^{x-\text{с}}$

(табл. 1) не точны, они воспроизводят "химические" тенденции изменения положения F_{lim} в исследованных материалах. В табл. 1 также представлены значения "нейтральной" точки кристалла, отождествляемой с величиной F_{lim} в облученных полупроводниках, рассчитанной в рамках различных эвристических моделей: амфотерного дефектного уровня E_{ADL} [8], наиболее "глубокого" уровня E_{DDL} [9] и энергетического уровня $\langle E_G \rangle / 2$ [8,10], где $\langle E_G \rangle$ - средний энергетический интервал между нижней зоной проводимости и верхней валентной зоной в пределах первой зоны Бриллюэна кристалла (средняя изотропная энергетическая щель).

Таблица 1. Расчетные E_g , Δ_{xf} , Δ_{xc} , E_{ADL} [8], E_{DDL} [9], $\langle E_G \rangle / 2$ [10], $\langle E_L \rangle$ [11] и экспериментальные F_{lim} значения в InSb, GaSb, AlSb. Данные для F_{lim} в AlSb взяты из [12]. Отсчет значений относительно уровня Γ_{8v} (эВ).

Соединение	E_g	F_{lim}	Δ_{xf}	Δ_{xc}	E_{ADL}	E_{DDL}	$\langle E_G \rangle / 2$	$\langle E_L \rangle$
InSb	0.24	0.00	-0.12	0.48	0.12	0.17	0.05	0.22
GaSb	0.82	0.01	-0.17	0.59	0.14	0.24	0.00	0.34
AlSb	1.5	0.5	-0.04	0.77	0.47	0.63	0.45	0.56

Кроме того, в табл. 1 представлено расчетное положение уровня зарядовой нейтральности $\langle E_L \rangle$ для простейших дефектов – вакансий и антиструктурных дефектов в InSb, GaSb и AlSb [11]. Все эти данные показывают, что положение F_{lim} определяется не характером РД, а зонным спектром кристалла. Поэтому причиной p -типа проводимости облученных InSb, GaSb и AlSb является особенность их энергетического спектра, а именно большая величина Δ_{so} по сравнению с другими полупроводниками группы III-V. Это приводит к "уменьшению" минимальной ширины запрещенной зоны в соединениях III-Sb за счет сдвига потолка валентной зоны вверх как это схематически показано на рис. 10. Если бы в соединениях III-Sb величина $\Delta_{\text{so}} = 0$ эВ, тогда эффективная ширина запрещенной зоны E_g^* составила бы ~ 0.52 эВ для InSb, ~ 1.04 эВ для GaSb и ~ 1.9 эВ для AlSb, что будет соответствовать F_{lim}^* вблизи 0.28 эВ для InSb, ~ 0.22 эВ для GaSb и ~ 0.72 эВ для AlSb и, следовательно, высокому

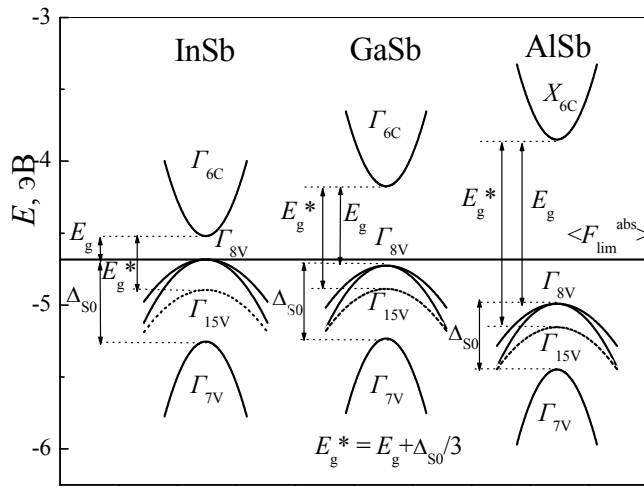


Рис. 10. Энергетические диаграммы InSb, GaSb и AlSb, "сшитые" относительно $F_{\text{lim}}^{\text{abs}}$ и построенные с учетом и без учета Δ_{S0} .

сопротивлению облученного материала, как и в других соединениях группы III-V.

Гидростатическое сжатие использовано для получения информации о характере состояний РД. Известно, что для "глубокого" состояния основной эффект всестороннего сжатия сказывается в характере

изменения энергетического зазора между уровнем дефекта и энергетическими зонами полупроводника. При малых всесторонних давлениях P изменение энергетического положения уровня дефекта E_i

$$E_i(P) \cong E_i(0) + \gamma^i \times P.$$

Параметр γ^i характеризует локальное примесное (дефектное) состояние, поскольку в нем заложена информация об участии различных энергетических зон полупроводника в формировании данного состояния. Для "глубокого" состояния в случае решетки ZnS можно записать следующее соотношение [3]

$$\gamma^i \approx [\gamma(\Gamma) + 3\gamma(X) + 4\gamma(L)]/8,$$

где $\gamma(\Gamma)$, $\gamma(X)$ и $\gamma(L)$ – барические коэффициенты межзонных зазоров в точках Γ , X и L . В наших исследования измерялась чувствительность электросопротивления к всестороннему сжатию в зависимости от положения уровня Ферми в облученном кристалле GaSb. Используя известные значения деформационных потенциалов для межзонных зазоров в InSb, GaSb и AlSb [13], можно оценить барические коэффициенты зонных экстремумов Γ_{6C} , Γ_{8V} , X_{6C} , X_{7V} , L_{6C} и $L_{4,5V}$, а также средней зоны проводимости $\langle E_{CB} \rangle$, средней валентной зоны $\langle E_{VB} \rangle$ и $\langle E_G \rangle/2$ относительно вершины валентной зоны кристалла (табл. 2).

Таблица 2. Расчетные значения барических коэффициентов ($\text{эВ/бар} \times 10^6$) для средней зоны проводимости $\gamma \langle E_{\text{CB}} \rangle$, средней валентной зоны $\gamma \langle E_{\text{VB}} \rangle$, и середины средней изотропной энергетической щели $\gamma (\langle E_{\text{G}} \rangle / 2)$ относительно уровня $\Gamma_{8\text{v}}$, а также барический коэффициент средней изотропной энергетической щели $\gamma \langle E_{\text{G}} \rangle$ в InSb, GaSb и AlSb.

Соединение	$\gamma \langle E_{\text{CB}} \rangle$	$\gamma \langle E_{\text{VB}} \rangle$	$\gamma (\langle E_{\text{G}} \rangle / 2)$	$\gamma \langle E_{\text{G}} \rangle$
InSb	2.46	-4.49	-1.01	6.95
GaSb	2.55	-4.13	-0.79	6.68
AlSb	2.51	-2.89	-0.19	5.40

Полученные оценки $\gamma (\langle E_{\text{G}} \rangle / 2)$ близки к измеренным величинам $\gamma(F_{\text{lim}})$ в облученных кристаллах GaSb [4] и данным по исследованию барического коэффициента электросопротивления облученного p -InSb [5]. Это указывает на то, что уровни РД в InSb и GaSb "закреплены" относительно вершины валентной зоны кристалла, что обусловлено значениями деформационных потенциалов соответствующих зонных экстремумов для соединений группы III-V и показывают, что РД в полупроводниках являются "глубокими" состояниями.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

Основные результаты и выводы:

1. При облучении InSb и GaSb вводятся радиационные дефекты как донорной, так и акцепторной природы, эффективность влияния которых на электрофизические свойства полупроводника определяется уровнем легирования и типом проводимости исходного материала. Радиационное модифицирование является процессом самокомпенсации полупроводника. Эта компенсация тем более точна, чем выше доза облучения и ниже уровень исходного легирования материала химическими примесями.

2. Облучение приводит к закреплению уровня Ферми в "предельном" положении F_{lim} вблизи потолка валентной зоны в соединениях InSb и GaSb, что

обусловлено особенностями энергетических зонных спектров данных полупроводников, а именно, высокими значениями спин-орбитального расщепления их валентных зон по отношению к величине минимальной запрещенной зоны. Это приводит к "выталкиванию" потолка валентной зоны в направлении уровня F_{lim} , что и определяет p -тип проводимости облученного материала.

3. Выявлена область высокой ($E_C \leq F \leq E_g/2$) и низкой ($E_g/2 \geq F \geq E_V$) чувствительности удельного сопротивления ρ к всестороннему сжатию в облученном электронами GaSb, что является следствием "закрепления" уровней РД относительно потолка валентной зоны в данном соединении. Это предполагает, что РД являются сильно локализованными ("глубокими") состояниями независимо от их расположения в запрещенной зоне кристалла, в формировании которых участвуют энергетические состояния всей зоны Бриллюэна полупроводника.

4. При нагреве облученных образцов InSb и GaSb в интервале температур (20-500) °C обнаружены стадии отжига дефектов донорного и акцепторного типов. При этом отжиг облученного InSb выявляет многократную $n \rightarrow p \rightarrow n \rightarrow p$ конверсию типа проводимости вследствие последовательного смещения уровня Ферми к краям запрещенной зоны материала при селективном отжиге радиационных доноров и акцепторов.

5. Установлено, что радиационные дефекты, как и термодфекты, в кристаллах InSb и GaSb ответственны за p -тип проводимости материала, а в случае GaSb такими свойствами обладают и ростовые дефекты. Такие особенности соединений (In,Ga)-Sb обусловлены тем, что их "нейтральная" точка, тождественная уровню F_{lim} , располагается вблизи потолка валентной зоны данных соединений, что обуславливает высокую эффективность образования собственных дефектов с энергетическими уровнями в нижней половине запрещенной зоны кристалла.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Большакова И.А., Бойко В.М., Брудный В.Н., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г., Макидо Е.Ю., Московец Т.А., Меркурисов Д.И. Влияние нейтронного облучения на свойства нитевидных микрокристаллов $n\text{-InSb}$ // Физика и Техника Полупроводников.- 2005.- Т.39, в.7.-С.814-819.
2. Брудный В.Н., Бойко В.М., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г. Электрофизические характеристики и предельное положение уровня Ферми в InSb , облученном протонами// Физика и Техника Полупроводников.- 2004.- Т.38, в. 7.-С. 802-807.
3. Брудный В.Н., **Каменская И.В.** Исследование радиационных дефектов в полупроводниках в условиях всестороннего сжатия // Физика и Техника Полупроводников.- 1999.-Т.33, в. 11.- С.1290-1294.
4. Брудный В.Н., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г. Электрофизические свойства InSb , облученного электронами при 300 К// Известия вузов. Физика.-1991.-Т.34, №7.- С.99-103.
5. Brudnyi V.N., **Kamenskaya I.V.** The Electrical Properties and Fermi Level Pinning in Proton-Irradiated GaSb // Phys.Stat.Sol (a).- 1988.- V.105.- P.K141-K144.
6. Брудный В.Н., **Каменская И.В.** Электрофизические свойства антимонида галлия, облученного ионами водорода // Известия вузов. Физика. Деп. в ВИНТИ, №104-B88.- 1988.
7. Большакова И.А., Брудный В.Н., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г. Образование радиационных дефектов в InSb при облучении высокоэнергетическими частицами // 12th Intern. conf. on radiation physics and chemistry of inorganic materials. – Tomsk, Russia, (23-27) Sept., 2003.- P. 235-239.
8. Брудный В.Н., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г. Влияние облучения ионами водорода на электрофизические свойства металлургически и ядерно-легированного InSb // Матер. 8-й Российской конф. "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V (GaAs-2002)".- Томск, (1-4) октября 2002.- С. 256-258.

9. **Каменская И.В.** Радиационные дефекты в антимониде галлия // Материалы 8-ой Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово, (9-12) октября 2001.- Ч.1.- С.54-55.
10. Брудный В.Н., **Каменская И.В.** Радиационная модификация свойств антимонида галлия// Материалы 7-ой Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах.- Кемерово, (6-9) октября 1998.- Ч.II.- С. 18-19.
11. Брудный В.Н., **Каменская И.В.**, Колин Н.Г. Электрические свойства сильнооблученного InSb // Материалы 2-го Всесоюзного семинара "Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках". Академия наук СССР, Павлодар.- 1989. – часть 2.- С. 140-144.

Список цитируемой литературы

1. Koumitzi S.D. Evidence of a radiation induced defect level in *n*-type InSb // Sol. State Commun.- 1987.- V.64, N8.-P. 1171-1173.
2. Брудный В.Н. Радиационная модификация и дефекты некоторых алмазоподобных полупроводников сложного состава // Дисс. на соискание ученой степени доктора физико-математич. наук. Томск. ТомГУ, 1993.-383 с.
3. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела.- Л.: ЛГУ, 1982.- 279 с.
4. Брудный В.Н. Исследование радиационных дефектов в полупроводниках в условиях всестороннего сжатия. // Физика и Техника Полупроводников.- 1999.- Т.33, вып. 11.- С. 1290-1294.
5. Брандт Н.Б., Дмитриев В.В., Ладыгин Е.А., Скипетров Е.П. Влияние давления на электрофизические свойства антимонида индия *p*-типа, облученного электронами // Физика и Техника Полупроводников.- 1987.-Т.21, в.3.- С.514-520.
6. Chadi D.J. Spin-orbit splitting and compositionally disordered semiconductors // Phys. Rev. B.- 1977.- V.16, N2.- P.790-796.

7. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел (физика химической связи).- М.: Мир, 1983.-Т.1.-381С.; Т.2.-332 С. (Пер. с англ. Harrison W.A. Electronic Structure and Properties of Solids (The Physics of the Chemical Bond). San Francisco. W.H. Freeman and Company, 1980).
8. Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Stepanov V.E. Local neutrality conception: Fermi level pinning in defective semiconductors // Physica B: Cond. Matter.- 1995.- V.212.- P. 429-435.
9. Brudnyi V.N., Grinyaev S.N., Kolin N.G. A model for Fermi-level pinning in semiconductors: radiation defects, interface boundaries // Physica B: Cond. Matter.- 2004.- V.348.- P. 213-225.
10. Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. Модель самокомпенсации и стабилизация уровня Ферми в облученных полупроводниках // Физика и Техника Полупроводников.- 2007.- Т.41, Вып.9.- С. 1031-1040.
11. Брудный В.Н., Гриняев С.Н., Колин Н.Г. Корреляция положения глубоких уровней собственных точечных дефектов с "предельным" положением уровня Ферми в облученных полупроводниках группы III-V // Известия вузов. Физика.- 2007.- Т.50, №5.- С.17-22.
12. Aukerman L.W. Radiation Effects // Semiconductors and Semimetals / ed. Willardson R.K. and Bear A.C.-N.Y: AP, 1968.- P. 343-409.
13. Cardona M. Christensen N.E. Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors // Phys. Rev. B. – 1987.- V.35, N12.- P. 6182-6194.